

09.09.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 1 月 1 5 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 3 2 7 2 7
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 3 2 7 2 7]

出 願 人 積水化学工業株式会社
Applicant(s):

REC'D 23 OCT 2003

WIPO

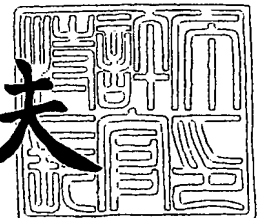
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 0 月 1 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 02P01602

【提出日】 平成14年11月15日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/087

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県甲賀郡水口町泉 1 2 5 9 積水化学工業株式会社
内

【氏名】 松村 健一

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県甲賀郡水口町泉 1 2 5 9 積水化学工業株式会社
内

【氏名】 仁木 章博

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社
内

【氏名】 新城 隆

【特許出願人】

【識別番号】 000002174

【氏名又は名称】 積水化学工業株式会社

【代表者】 大久保 尚武

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-221563

【出願日】 平成14年 7月30日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-299673

【出願日】 平成14年10月11日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005083

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 トナー用樹脂組成物及びトナー

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 融点が 180～280℃の結晶性ポリマーとガラス転移点温度が 50～80℃である非結晶性ポリエステルとを含有することを特徴とするトナー用樹脂組成物。

【請求項 2】 結晶性ポリマーは、結晶性ポリエステルであることを特徴とする請求項 1 記載のトナー用樹脂組成物。

【請求項 3】 結晶性ポリエステルは、テレフタル酸と 1, 4-ブタンジオールとを主成分とするモノマー混合物を重合してなるものであることを特徴とする請求項 2 記載のトナー用樹脂組成物。

【請求項 4】 結晶性ポリマーは、結晶性ポリアミドであることを特徴とする請求項 1 記載のトナー用樹脂組成物。

【請求項 5】 結晶性ポリマーは、結晶性ポリアミドと結晶性ポリエステルとからなることを特徴とする請求項 1 記載のトナー用樹脂組成物。

【請求項 6】 非結晶性ポリエステルは、テレフタル酸、ネオペンチルグリコール、並びに、エチレングリコール及び／又は 1, 4-ブタンジオールを主成分とするモノマー混合物を重合してなるものであることを特徴とする請求項 1、2、3、4 又は 5 記載のトナー用樹脂組成物。

【請求項 7】 非結晶性ポリエステルは、放射状の構造及び／若しくは櫛型構造を有し、3以上の末端を有する非結晶性ポリエステル、又は、放射状の構造及び／若しくは櫛型構造を有し、3以上の末端を有する非結晶性ポリエステルと、線形構造のポリエステルとの混合物であることを特徴とする請求項 1、2、3、4 又は 5 記載のトナー用樹脂組成物。

【請求項 8】 結晶性ポリマーと非結晶性ポリエステルとは相溶するものであることを特徴とする請求項 1、2、3、4、5、6 又は 7 記載のトナー用樹脂組成物。

【請求項 9】 請求項 1、2、3、4、5、6、7 又は 8 記載のトナー用樹脂組成物を用いてなることを特徴とするトナー。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、低温定着性、耐高温オフセット性及び耐ブロッキング性に優れ、良好な発色を行うことができるトナー用樹脂組成物及びトナーに関する。

【0002】**【従来の技術】**

電子写真等において静電荷像を現像する方式として、乾式現像方式が多用されている。乾式現像方式において、通常、トナーはキャリアと呼ばれる鉄粉、ガラスビーズ等との摩擦によって帯電し、これが感光体上の静電潜像に電氣的引力によって付着し、次に用紙上に転写され、加熱ローラ等によって定着されて永久可視像となる。

【0003】

定着の方法としては、トナーに対して離型性を有する材料で表面を形成した熱定着ローラの表面に、被定着シートのトナー画像を圧接触させながら通過せしめることにより行う加熱ローラ法が汎用されている。

【0004】

この熱定着ローラ法において、消費電力等の経済性を向上させるため、及び、複写速度を上げるため、より低温で定着可能なトナーが求められている。

しかしながら、上記の低温定着性を改善しようとする、トナーの一部が熱定着ローラ表面に付着し、それが紙に再転写するといったオフセット現象が起こりやすくなったり、樹脂同士が様々な環境を通して受ける熱によってトナーが凝集するブロッキング現象が起こりやすくなるといった問題がある。

【0005】

これらの問題に対して、特許文献1には、トナーのバインダー樹脂として、テレフタル酸と炭素数2～6の直鎖型アルキレングリコールから導かれる単位とを全使用モノマー単位に対して50モル%以上含む結晶性ポリエステル樹脂を用いることが提案されている。

しかしながら、この技術では、結晶性ポリエステル樹脂のみを用いているので、

定着可能な温度幅が狭く、低温定着性を損なうことなく、耐高温オフセット性及び耐ブロッキング性を保つことが困難であった。

【0006】

特許文献2には、トナーのバインダー樹脂として、3価以上の多価単量体、芳香族ジカルボン酸、及び、分岐鎖を持つ脂肪族アルコールを50モル%以上含む脂肪族アルコールを重合してなる非結晶性ポリエステル樹脂を用いることが提案されている。

しかしながら、この技術では、非結晶性ポリエステル樹脂のみを用いているので、低温定着性が充分ではなかった。

【0007】

特許文献3及び特許文献4には低温定着性と高温耐高温オフセット性のバランスに優れたトナーとして、軟化点の異なる2種類のポリエステルをトナー用樹脂として含有するトナーが提案されている。

しかしながら、上記2種類のポリエステルの相溶性は充分とはいえず軟化点が低いポリエステルがブロッキングを起こしやすくなり、定着ローラに付着しフィルミングを起こしやすくなりといった問題があり、また、相溶性が充分ではないので樹脂の透明性も低いという問題もあった。

【0008】

特許文献5には、トナーのバインダー樹脂として、低融点結晶性ポリエステルと高融点結晶性ポリエステルのブロック共重合体を用いることが提案されている。

しかしながら、この技術では、バインダー樹脂は白濁した樹脂となるため透明な樹脂を得ることができないといった問題があった。

【0009】

また、トナー用樹脂のガラス転移点温度以上にトナーがさらされるとブロッキング現象が起こりやすいことから、ブロッキング現象を起こしにくいトナー用ポリエステル樹脂の検討も進められている。低温定着温度はそれほど低くはないがブロッキング現象を起こしにくいトナー用ポリエステル樹脂として、例えば、特許文献6にはポリエステル樹脂の組成を特定組成とすると効果があることが示されており、また、特許文献7にはポリエステル樹脂の組成を特定しガラス転移点温

度を 45～70℃とすると効果があることが示されている。

【0010】

しかしながら、これらの技術では常温でのブロッキング現象は発現しにくくはなるものの、これらのトナー用樹脂を用いてもトナー用樹脂のガラス転移点温度付近の温度にトナーがさらされるとやはりブロッキング現象を起こしてしまうという問題があった。

【0011】

【特許文献1】

特許第 2988703 号公報

【特許文献2】

特許第 2704282 号公報

【特許文献3】

特開平 4-97366 号公報

【特許文献4】

特開平 4-313760 号公報

【特許文献5】

特公平 5-44032 号公報

【特許文献6】

特開平 4-337741 号公報

【特許文献7】

特開平 10-36490 号公報

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記現状に鑑み、低温定着性、耐高温オフセット性及び耐ブロッキング性に優れ、良好な発色を行うことができるトナー用樹脂組成物及びトナーを提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明は、融点が 180～280℃の結晶性ポリマーとガラス転移点温度が 50

～80℃である非結晶性ポリエステルとを含有するトナー用樹脂組成物である。
以下に本発明を詳述する。

【0014】

本発明のトナー用樹脂組成物は、融点が180～280℃の結晶性ポリマーとガラス転移点温度が50～80℃である非結晶性ポリエステルとを含有する。

なお、本明細書において、結晶性ポリマーとは、示差走査熱量計により示差熱を測定したときに、鋭く明瞭な融点ピークを示し、結晶化度が10%を超えるポリマーを意味し、非結晶性ポリエステルとは、示差走査熱量計により示差熱を測定したときに、鋭く明瞭な融点ピークを示さず、結晶化度が10%以下であるポリエステルを意味する。

【0015】

上記結晶性ポリマーの融点の下限は180℃、上限は280℃である。180℃未満であると、耐高温オフセット性に劣り、280℃を超えると、非結晶性ポリエステルの混合時に280℃を超える高温で熔融させる必要があることから、生産性が格段に悪化してしまう。好ましい下限は200℃、好ましい上限は240℃である。

【0016】

上記結晶性ポリマーとしては特に限定されないが、結晶性ポリエステル又は結晶性ポリアミドが好ましく、より好ましくは結晶性ポリアミドと結晶性ポリエステルとからなるものである。結晶性ポリアミドと結晶性ポリエステルとからなることにより、2種の結晶性ポリマーの相乗効果によって、耐高温オフセット性をより向上させることができる。

【0017】

上記結晶性ポリエステルは、ジカルボン酸とジオールとを縮重合させることにより得ることができる。

上記ジカルボン酸としては、例えば、o-フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、オクチルコハク酸、シクロヘキサンジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、デカメチレンカルボン酸、これらの無水物及び低級アルキルエステ

ル等が挙げられる。なかでも、結晶性を付与するために、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、及び、これらの無水物及び低級アルキルエステルが好適に用いられる。

【0018】

上記ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール（2, 2-ジメチルプロパン-1, 3-ジオール）、1, 2-ヘキサジオール、2, 5-ヘキサジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、3-メチル-1, 3-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール等の脂肪族ジオール類；2, 2-ビス（4-ヒドロキシシクロヘキシル）プロパン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシシクロヘキシル）プロパンのアルキレンオキサイド付加物、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール等の脂環族ジオール類等が挙げられる。

【0019】

なかでも、上記結晶性ポリエステルは、テレフタル酸と1, 4-ブタンジオールとを主成分とするモノマー混合物を縮重合させることにより得られるポリブチレンテレフタレートであることが好ましい。上記ポリブチレンテレフタレートは、結晶化度が高く、非晶性ポリエステルへの相溶性に優れるため、耐高温オフセット性の向上効果が大きい。

【0020】

上記結晶性ポリアミドとしては特に限定されず、例えば、6-ナイロン、6, 6-ナイロン、4, 6-ナイロン、11-ナイロン、12ナイロン等が挙げられ、更にこれらの結晶性ポリアミドにポリエステルを共重合させたポリアミドエステル共重合体も含まれる。なかでも、6-ナイロン、6, 6-ナイロンは結晶の凝集力が高く、耐高温オフセット性の向上効果に優れることから好適である。

また、ポリアミドエステルブロック共重合体は、ゴム弾性を有し応力緩和時間が

長いこと、及び、非結晶性ポリエステルへの相溶性に優れることから、耐高温オフセット性の向上効果が大きい。更に好ましくは、6, 6-ナイロンを含有するポリアミドエステルブロック共重合体であり、融点が高いため、耐高温オフセット性の向上効果が特に大きい。

上記結晶性ポリアミドは分子間の凝集力が強いため、ポリエステルに対して少量用いるだけで耐高温オフセット性を発現させることができ、樹脂自体の強度を増大することができる。

【0021】

上記非結晶性ポリエステルのガラス転移点温度の下限は50℃、上限は80℃である。50℃未満であると、高温耐オフセット性や耐ブロッキング性が十分に得られず、80℃を超えると、低温定着性が劣る。好ましい下限は55℃、好ましい上限は65℃である。

【0022】

上記非結晶性ポリエステルは、ジカルボン酸とジオールとを縮重合させることにより得ることができる。ジカルボン酸とジオールとを縮重合させて得られる非結晶性ポリエステルは、線形構造であり、末端数は2である。

非結晶性ポリエステルのガラス転移点温度は、テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸はガラス転移点温度を向上させる働きがあり、セバシン酸やアジピン酸等の長鎖の脂肪族ジカルボン酸はガラス転移点温度を低下させる働きがあるのでこれらのジカルボン酸を適宜組み合わせることにより目的のガラス転移点温度を達成することができる。しかし、芳香族ジカルボン酸と長鎖の脂肪族ジカルボン酸とを適宜組み合わせることによって目的のガラス転移点温度を達成することができたととしても、軟化温度が高くなりすぎる傾向がある。

そこで、上記非結晶性ポリエステルは、屈曲した分子構造を分子鎖中に導入できる2価の屈曲モノマー又は2価の分岐モノマーのいずれかを少なくとも含有するモノマー混合物を重合させてなることが好ましい。これら2価の屈曲モノマーや2価の分岐モノマーを含有するモノマー混合物を重合させてなるポリマーは、目的のガラス転移点温度と低い軟化温度とをより容易に両立させることができ、結晶化を効果的に抑制することができる。

【0023】

上記2価の屈曲モノマーとしては、オルト位又はメタ位がカルボキシル基で置換された芳香族ジカルボン酸、オルト位又はメタ位がヒドロキシル基で置換された芳香族ジオール、非対称位置にカルボキシル基を有する多環芳香族ジカルボン酸、非対称位置にヒドロキシル基を有する多環芳香族ジオール等のポリマーの分子鎖に屈曲した分子構造を導入できるモノマーであればジカルボン酸やジオールに限定されず、例えば、ジカルボン酸の無水物や低級エステル、モノヒドロキシモノカルボン酸等であってもよく、例えば、無水フタル酸、*o*-フタル酸、イソフタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸等のジカルボン酸及びこれらの無水物や低級エステル、サリチル酸、3-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸等のモノヒドロキシモノカルボン酸、カテコール等のジオールが挙げられる。

【0024】

上記2価の分岐モノマーは、分岐部分の立体障害によりポリマーの結晶化を効果的に抑制する。

上記2価の分岐モノマーとしては特に限定されず、分岐性アルキル鎖を有する脂肪族ジオール、分岐性アルキル鎖を有する脂環式ジオール等が挙げられ、例えば、1,2-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール（2,2-ジメチルプロパン-1,3-ジオール）、1,2-ヘキサンジオール、2,5-ヘキサンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、3-メチル-1,3-ペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオール等の脂肪族ジオール；2,2-ビス（4-ヒドロキシシクロヘキシル）プロパン、2,2-ビス（4-ヒドロキシシクロヘキシル）プロパンのアルキレンオキサイド付加物等の脂環式ジオール類等が挙げられる。なお、上記脂環式ジオールとしては、複数の脂環式ジオールが分岐性アルキレン鎖により連結された脂環式ジオールが好ましい。

なかでも、テレフタル酸、ネオペンチルグリコール、並びに、エチレングリコール及び／又は1,4-ブタンジオールを主成分とするモノマー混合物を重合して、

なる非結晶性ポリエステルは、低温定着性、透明性に優れることから好適である。

【0025】

また、上記非結晶性ポリエステルとしては、放射状の構造及び／若しくは櫛形構造を有し、3以上の末端を有する非結晶性ポリエステル、又は、放射状の構造及び／若しくは櫛形構造を有し、3以上の末端を有する非結晶性ポリエステルと、上述の線形構造のポリエステルとの混合物も好適である。放射状の構造及び／若しくは櫛形構造を有し、3以上の末端を有することにより、熔融時の流動性が向上し、低温定着性が向上する。

このような非結晶性ポリエステル中には架橋構造が形成されていないことが好ましいが、低温定着性を低下させないレベルで形成されていても構わない。

このような非結晶性ポリエステルの製造する方法としては、例えば、放射状の構造を有する非結晶性ポリエステルであれば、ジカルボン酸とジオールとに、3価以上の多価カルボン酸、3価以上の多価アルコール等の多官能モノマーを添加して縮重合させることにより得ることができる。

【0026】

上記3価以上の多価カルボン酸としては特に限定されず、例えば、トリメリット酸、ピロメリット酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸及びこれらの酸無水物等が挙げられる。

上記3価以上の多価アルコールとしては特に限定されず、例えば、ソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサントテトラロール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、蔗糖、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタトリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼン等が挙げられる。

これらの多官能モノマーは、単独で用いてられてもよいし、2種以上併用されて

もよい。

【0027】

上記多官能モノマー単位のジカルボン酸単位に対する比率の好ましい下限は0.05モル%、好ましい上限は20モル%である。0.05モル%未満であると、十分な低温定着性が得られないことがある。20モル%を超えると、流動性が悪化して低温定着性も悪化することがある。より好ましい下限は0.1モル%、より好ましい上限は5モル%である。

【0028】

多官能モノマーを添加して縮重合させることにより得た、放射状の構造及び／若しくは櫛形構造を有し、3以上の末端を有する非結晶性ポリエステルを用いる場合、その重量平均分子量の好ましい下限は3000、好ましい上限は18000である。3000未満であると、得られるトナーのフィルミング性能が劣ったものとなることがあり、18000を超えると、多官能モノマーの反応の制御が困難で架橋反応が進行し、得られるトナーの低温定着性が劣ったものとなることがある。なお、重量平均分子量の制御は、反応時間の調整や単官能モノマーの添加により行うことができる。

【0029】

上記結晶性ポリマーと上記非結晶性ポリエステルとは相溶するものであることが好ましい。上記結晶性ポリマーと上記非結晶性ポリエステルとが相溶することによって、本発明のトナー用樹脂組成物は無色透明となり、良好な発色を行うことができるカラートナー用樹脂組成物として好適に用いることができ、また、高い樹脂強度を有しているので、耐高温オフセット性に優れたトナー用樹脂組成物として好適に用いることができる。

なお、上記相溶とは、上記結晶性ポリマーと上記非結晶性ポリエステルとが、均一に混和する状態をいい、これらは、完全に相溶しても、また一部が相溶してもよい。

【0030】

上記結晶性ポリマーとして結晶性ポリエステルを用い、更に、結晶性ポリエステルと非結晶性ポリエステルとが構成モノマーとして、例えばテレフタル酸等の共

通のモノマー成分を有するようにすれば、相溶性を向上させることができる。例えば、上記結晶性ポリエステルが、テレフタル酸と 1, 4-ブタンジオールとを主成分とするモノマー混合物を重合してなるものであり、一方、非結晶性ポリエステルは、テレフタル酸、ネオペンチルグリコール、並びに、エチレングリコール及び／又は 1, 4-ブタンジオールとを主成分とするモノマー混合物を重合してなるものであるときには、両者はよく相溶する。

【0031】

本発明のトナー用樹脂組成物における上記結晶性ポリマーと上記非結晶性ポリエステルとの含有量としては、上記結晶性ポリマーの含有量の好ましい下限が 0.5 重量%、好ましい上限が 30 重量%であり、上記非結晶性ポリエステルの含有量の好ましい下限が 99.5 重量%、好ましい上限が 70 重量%である。上記結晶性ポリマーの含有量が 0.5 重量%未満であると、耐高温オフセット性が劣ることがあり、30 重量%を超えると、低温定着性が劣ることがある。より好ましい下限は 1 重量%、より好ましい上限は 20 重量%である。

【0032】

本発明のトナー用樹脂組成物は、更に、重量平均分子量が 2 万～30 万、好ましくは 3 万～20 万の非結晶性ポリエステルを含有することが好ましい。このような高分子量の非結晶性ポリエステルの配合することにより、得られるトナーの耐高温オフセット性を更に向上させることができる。このような高分子量の非結晶性ポリエステルの配合量としては特に限定されないが、トナー用樹脂組成物全体に対して好ましい下限は 2 重量%、好ましい上限は 30 重量%である。2 重量%未満であると、十分な耐高温オフセット性向上効果が得られないことがあり、30 重量%を超えると、低温定着性に劣ることがある。

【0033】

本発明のトナー用樹脂組成物を作製する方法としては特に限定されず、例えば、別々に上記結晶性ポリマーと上記非結晶性ポリエステルとを、上記結晶性ポリマーの融点以上の温度下で混合する方法等が挙げられる。

【0034】

本発明のトナー用樹脂組成物は、結晶核剤を含有することが好ましい。上記結晶

核剤を含有することにより、上記結晶性ポリマー成分の結晶化を促進することができる。上記結晶核剤としては特に限定されないが、例えば、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化ケイ素、酸化鉄（III）、酸化チタン等の金属酸化物；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸鉛、ケイ酸マグネシウム、リン酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、チタン酸カリウム等の無機塩；シュウ酸カルシウム、シュウ酸ナトリウム等の有機酸塩；タルク、カオリン、クレイマイカ、ウオラストナイト等の粘土類等が挙げられる。また、上記結晶核剤の形状としては特に限定されず、板状、球状の他、無定形であってもよい。

【0035】

本発明のトナー用樹脂組成物の酸価としては特に限定されないが、酸価が10未満である場合には帯電安定性に優れたトナーを得ることができ、酸価が10～30である場合には濡れ性が向上し、定着性、保存性に優れたトナーを得ることができる。

【0036】

本発明のトナー用樹脂組成物を用いれば、低温定着性、耐高温オフセット性及び耐ブロッキング性に優れ、良好な発色を行うことができるトナーを作製することができる。

本発明のトナー用樹脂組成物においては、高融点の結晶性ポリマーに基づく結晶成分が非結晶性ポリエステル中にナノオーダーで均一に微分散しているものと考えられる。均一に微分散した少量の結晶成分の存在によって高温での粘度低下が少なく、低温定着性や保存性を低下させることなく、良好な耐オフセット性が発現するものと考えられる。

また、このようなナノオーダーでの均一な微分散構造を発現させるためには、結晶性ポリマーと非結晶性ポリエステルとの相溶性が高いことが非常に重要であるとともに、結晶性ポリマーの結晶化度が高いことも重要である。

【0037】

一方、従来のポリエステル系トナーでは、通常3官能以上の多官能モノマーを重合することによって、ポリマー内に化学的架橋構造を形成させ、耐高温オフセ

ット性を保持させていた。しかしながら、この様な方法では、ポリマー中に溶解しない成分が存在するために、定着ロールで定着後の印字表面に凹凸が生じるために光沢が劣ったり、低温定着性にも限界があった。

本発明のトナー用樹脂組成物では、物理的架橋構造を形成しうる高融点の結晶性ポリマーと、物理的架橋構造を形成せずガラス転移点温度が50～80℃である非結晶性ポリエステルとを混合することによって、耐高温オフセット性の向上と同時に、光沢及び低温定着性の向上が可能となった。即ち、物理的架橋構造を形成し得るポリマー成分と、物理的架橋構造を形成せずガラス転移点温度が50～80℃であるポリマー成分とを含有することにより、ポリマー粘度が上昇するために耐オフセット性が向上でき、一方、定着ロールによる加圧時にはポリマーの粘度が低下するために印字表面の平滑性が増し、光沢が良くなると同時に低温定着性も向上したものと考えられる。

【0038】

本発明のトナー用樹脂組成物をバインダー樹脂として用いて、必要に応じて、離型剤、着色剤、電荷制御剤、磁性体、ゴム状ポリマー、スチレンーアクリル酸エステル共重合体からなるトナー用樹脂、キャリア、クリーニング性向上剤等と混合することにより、トナーを製造することができる。このようなトナーもまた、本発明の1つである。

なお、本発明のトナーは、本発明のトナー用樹脂組成物を用いることにより低温定着性及び耐高温オフセット性の両方に優れていることから、離型剤を含有していなくてもよい。本発明のトナーが離型剤を含有しない場合は、透明性が一層向上したトナーとなる。

【0039】

上記離型剤としては特に限定されず、例えば、ポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス、マイクロクリスタリンワックス、酸化ポリエチレンワックス等のオレフィン系ワックスやパラフィン系ワックス；カルナバワックス、サゾールワックス、モンタン酸エステルワックス等の脂肪族エステル系ワックス；脱酸カルナバワックス；バルチミン酸、ステアリン酸、モンタン酸等の飽和脂肪族酸系ワックス；プラシジン酸、エレオステアリン酸、バリナリン酸等の不飽和脂肪族

酸系ワックス；ステアリルアルコール、アラルキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコール等の飽和アルコール系ワックスや脂肪族アルコール系ワックス；ソルビトール等の多価アルコール系ワックス；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミド等の飽和脂肪酸アミド系ワックス；メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミド等の飽和脂肪酸ビスアミド系ワックス；エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N, N' - ジオレイルアジピン酸アミド、N, N' - ジオレイルセバシン酸アミド等の不飽和酸アミド系ワックス；m - キシレンビスステアリン酸アミド、N, N' - ジステアリルイソフタル酸アミド等の芳香族ビスアミド系ワックス；ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム等の脂肪酸金属塩；スチレンやアクリル酸等のビニル系モノマーをポリオレフィンにグラフト重合させたグラフト変性ワックス；ベヘニン酸モノグリセリド等の脂肪酸と多価アルコールとを反応させた部分エステルワックス；植物性油脂を水素添加して得られるヒドロキシル基を有するメチルエステルワックス；エチレン成分の含有割合が高いエチレン-酢酸ビニル共重合体ワックス；アクリル酸等の飽和ステアリルアクリレートワックス等の長鎖アルキルアクリレートワックス；ベンジルアクリレートワックス等の芳香族アクリレートワックス等が挙げられる。なかでも、長鎖アルキルアクリレートワックスや芳香族アクリレートワックスは、トナー用樹脂組成物との相溶性に優れ透明性の高いトナーが得られることから好適である。これらの離型剤は単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよいが、特に融点が30℃以上異なる2種以上の離型剤を併用することが好ましい。

上記離型剤のトナー中における大きさとしては特に限定されないが、長径が2 μ m以下であることが好ましい。

【0040】

上記着色剤としては特に限定されず、例えば、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック、アニリンブラック、フタロシアニンブルー、キノリンイエロー、ラ

ンプブラック、ローダミン-B、アゾ系顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、アントラキノン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリン系顔料、イソインドリノン系顔料、スレン系顔料、インジコ系顔料、キノフタロン、ジケトピロロピロール、キナクリドン等が挙げられる。

これらの着色剤の配合量の好ましい下限は、通常、トナー用樹脂組成物 100 重量部に対して 1 重量部、好ましい上限は 10 重量部である。

【0041】

上記電荷制御剤には、正帯電用と負帯電用との 2 種類がある。上記正帯電用電荷制御剤としては、例えば、ニグロシン染料、アンモニウム塩、ピリジニウム塩、アジン等が挙げられ、負帯電用電荷制御剤としては、例えば、クロム錯体、鉄錯体等が挙げられる。なかでも、酸変性荷電制御剤が好適であり、サリチル酸変性であるとトナー用樹脂組成物と架橋してゴム弾性を発現する。ジ-tert-ブチルサリチル酸クロム錯体ジ-tert-ブチルサリチル酸亜鉛錯体等のアルキル置換サリチル酸の金属錯体は、無色又は淡色であるためトナーの色調に影響を与えないので好ましい。また、上記電荷制御剤としては、荷電制御樹脂 (CCR) も好適に用いることができる。上記荷電制御樹脂としては、例えば、4 級アンモニウム塩を含むモノマー、有機フッ素系モノマー、スルホン酸基含有モノマー、フェニルマレイミド系モノマー等を共重合したスチレンアクリルポリマー等が挙げられる。

これらの電荷制御剤の配合量の好ましい下限は、通常、トナー用樹脂組成物 100 重量部に対して 0.1 重量部、好ましい上限は 10 重量部である。

【0042】

上記磁性体としては、例えば、商品名「TAROX BL シリーズ」(チタン工業社製)、商品名「EPT シリーズ」、商品名「MAT シリーズ」、商品名「MTS シリーズ」(いずれも戸田工業社製)、商品名「DCM シリーズ」(同和鉄粉社製)、商品名「KBC シリーズ」、商品名「KBI シリーズ」、商品名「KBF シリーズ」、商品名「KBP シリーズ」(いずれも関東電化工業社製)、商品名「Bayoxide E シリーズ」(Bayer AG 社製) 等が挙げられる。

【0043】

上記ゴム状ポリマーとしては、例えば、天然ゴム、ポリイソプレンゴム、ポリブタジエンゴム、ニトリルゴム（アクリロニトリル-ブタジエン共重合体）、クロロプレンゴム、ブチルゴム、アクリルゴム、ポリウレタンエラストマー、シリコンゴム、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、クロロスルフィン化ポリエチレン、エチレン酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、塩素化ポリエチレン、エピクロロヒドリンゴム、ニトリルイソプレンゴム等の合成ゴム、ポリエステルエラストマー、ウレタンエラストマー等のエラストマー、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレンブロック共重合体等の芳香族炭化水素と共役ジエン系炭化水素とのブロック共重合体が挙げられる。なお、ブロック共重合体にはスチレン-ブタジエンブロック共重合体やスチレン-イソプレンブロック共重合体等が混合されてあってもよく、これらの水素添加物が混合されてあってもよい。

また、末端に水酸基、カルボキシル基、アルデヒド基、スルホニル基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン基等の極性基を有する芳香族炭化水素と共役ジエンとのブロック共重合体からなるゴム状ポリマーは、トナーとの親和性に優れるので好ましい。これら末端に極性基を有するブロック共重合体はリビング重合により得ることができる。

ゴム状ポリマーは、トナーに含まれる樹脂の樹脂強度を向上させることができる。よって、ゴム状ポリマーを含有するトナーは、トナーのフィルミング現象を防止することができ、また、高い樹脂強度が必要な非磁性 1 成分トナーに好適なトナーが得られる。

【0044】

上記キャリアとしては、例えば、鉄、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、クロム、希土類等の金属単体、合金、酸化物、フェライト等が挙げられる。キャリアは表面が酸化されていてもよい。また、キャリア表面がポリテトラフルオロエチレン、モノクロロトリフルオロエチレンポリマー、ポリフッ化ビニリデン

、シリコーンポリマー、ポリエステル、ジ-tert-ブチルサリチル酸の金属錯体、スチレン系ポリマー、アクリル系ポリマー、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ニグロシン塩基性染料、シリカ粉末、アルミナ粉末等で被覆されていてもよい。キャリアを被覆することにより好ましい摩擦帯電性をキャリアに付与することができる。

【0045】

上記クリーニング性向上剤としては、トナー粒子と混合することによりトナーの流動性が向上するものであれば特に限定されない。トナーの流動性が向上するとトナーがクリーニングブレードに付着しにくくなる。例えば、フッ化ビニリデンポリマー等のフッ素系ポリマー粉末、アクリル酸エステルポリマー等のアクリル系ポリマー粉末、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸鉛等の脂肪酸金属塩粉末、酸化亜鉛粉末、酸化チタン粉末等の金属酸化物粉末、微粉末シリカ粉末、シランカップリング剤やチタンカップリング剤やシリコンオイル等により表面処理が施されたシリカ粉末、ヒュームドシリカ等が挙げられる。また、上記クリーニング性向上剤としては、アクリル系ポリマーやスチレン系ポリマー等からなる粒子径0.05~0.5 μm の球体も好適に用いることができる。

【0046】

本発明のトナーは、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィーで測定したときに、重量平均分子量が2000以下の位置にピークが認められることが好ましい。これにより定着性が向上する。また、本発明のトナーは、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィーで測定したときに、重量平均分子量が1万以上の位置にピークが認められることが好ましい。これにより耐水性が向上する。

【0047】

本発明のトナーの粒子径としては特に限定されないが、5 μm 以下である場合には特に高い画質が得られる。

本発明のトナーの含水分量としては特に限定されないが、好ましい下限は0.01重量%、好ましい上限は0.2重量%である。0.01重量%未満であると、製造上の問題から製造が困難となり、0.2重量%を超えると、十分な帯電安定

性が得られないことがある。

本発明のトナーの安息角としては特に限定されないが、23℃、湿度60%における安息角の好ましい下限は1度、好ましい上限は30度である。1度未満であると、トナーのハンドリングが困難となることがあり、30度を超えると、トナーの流動性が不足することがある。なお、上記トナーの安息角は、例えば、パウダーテスター（例えば、ホソカワミクロン社製PT-N型等）等により測定することができる。

【0048】

本発明のトナーの表面粗さとしては特に限定されないが、好ましい下限は0.01 μm 、好ましい上限は2 μm である。0.01 μm 未満であると、印字を行うことが困難となることがあり、2 μm を超えると得られる画像の表面光沢が不十分となることがある。なお、上記表面粗さは、本発明のトナーを用いて印字した画像の印字部をJIS B 0601に算術平均粗さ（Ra）の測定方法として規定される方法により測定することができる。

【0049】

本発明のトナーを、特に表面光沢に優れることが要求される用途に用いる場合には、本発明のトナーの粘度としては、150℃における溶融粘度の好ましい下限が100 mPa・s、好ましい上限が5万 mPa・sである。100 mPa・s未満であると、保存性が劣ることがあり、5万 mPa・sを超えると、十分な表面光沢が得られないことがある。より好ましい上限は1万 mPa・sである。

【0050】

本発明のトナー用樹脂は、低温から高温にわたる広い範囲で良好な定着性を発現することができ、低温定着性と耐高温オフセット性、耐ブロッキング性との両方に優れるトナーを得ることができるため、スイッチをいれてから印刷が可能になるまでの時間を短縮することができるので、経済的であり、更に、ローラの温度が下がっても画像の鮮明性を維持することができるので、印刷の高速化を図ることができる。本発明のトナー用樹脂は無色透明であるので、所望の色を容易に調整することができる。

【0051】

また、本発明のトナーは、離型オイルが塗布された定着ローラにより定着されてもよいが、定着ローラに離型オイルが塗布されていなくても良好な定着性を発現することができる。

また、本発明のトナー用樹脂組成物に用いる結晶性ポリマーと非結晶性ポリエステルとは、架橋したり、別に高分子量樹脂を配合したりせずとも、低温から高温にわたる広い範囲で良好な定着性を発現することができ、低温定着性と耐高温オフセット性、耐ブロッキング性との両方に優れるトナーを得ることができる。このような非架橋トナー用樹脂組成物を用いたトナーは、高分子量樹脂を含むトナー用樹脂を用いたトナーに比べて粉碎されやすく、シャープな溶融特性を示し、光沢のある定着画像が得られる。

【0052】

【実施例】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0053】

(実施例1)

<ポリアミド（ポリアミドエステル共重合体）の製造>

60 Lの反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸95モル、屈曲モノマー成分としてイソフタル酸5モル、2価の分岐モノマー成分としてネオペンチレングリコール70モル、他のジオールとしてエチレングリコール50モル、6-ナイロン（東洋紡社製：T-850）を生成ポリエステルアミドの60重量%に相当する理論量を加え、エステル化縮合触媒としてチタンテトラブトキシド（TBB）0.05モルを仕込み、200℃で、生成する水及びメタノールを蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行なった。蒸留塔より水及びメタノールが留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。エステル化反応終了後、60 Lの反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖すると共に、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を0.7 kPa以下に減圧し、240℃、攪拌回転数60 rpmで縮合反応を行なうとともに縮合反応で生じた遊離

ジオールを反応系外へ留出させて、ポリアミドエステル共重合体を得た。

【0054】

<非結晶性ポリエステルの製造>

60 Lの反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸90モル、屈曲モノマー成分としてイソフタル酸5モル、無水フタル酸5モル、2価の分岐モノマー成分としてネオペンチレングリコール60モル、他のジオールとしてエチレングリコール60モル、エステル化縮合触媒としてチタンテトラブトキシド(TBB) 0.05モルを仕込み、200℃で、生成する水及びメタノールを蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行なった。蒸留塔より水及びメタノールが留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。

エステル化反応終了後、60 Lの反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖すると共に、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を0.7 kPa以下に減圧し、240℃、攪拌回転数60 rpmで縮合反応を行なうとともに縮合反応で生じた遊離ジオールを反応系外へ留出させて、非結晶性ポリエステルを得た。

【0055】

<トナー樹脂組成物及びトナーの製造>

得られたポリアミドエステル共重合体10重量部、非結晶性ポリエステル90重量部を熔融混練してトナー用樹脂組成物を得た。

得られたトナー用樹脂組成物100重量部に荷電制御剤(TN-105:保土谷化学社製)1重量部、カーミン6Bに属するマゼンダ顔料5重量部及びカルナバワックス1重量部をヘンシェルミキサーで十分に混合した後、130℃で熔融混練し、冷却、粗粉碎した。その後、ジェットミル(ラボジェット:日本ニューマチック社製)で微粉碎して、平均粒子径約8~12 μm のトナー粉末を得た。更に、このトナー粉末を分級機(MDS-2:日本ニューマチック社製)で分級して、平均粒子径約10 μm のトナー微粉末を得た。このトナー微粉末100重量部に、疎水性シリカ(R972:日本アエロジル社製)1.0重量部を均一に混合(外添)してトナーを製造した。

【0056】

(実施例 2)

<結晶性ポリエステル<sup>の製造</sup>>

60 L の反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸 100 モル、ジオール成分として 1, 4-ブタンジオール 120 モル、エステル化縮合触媒としてチタンテトラブトキシド (TBB) 0.05 モルを仕込み、220℃で、生成する水及びメタノールを蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行なった。蒸留塔より水及びメタノールが留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。

エステル化反応終了後、60 L の反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖すると共に、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を 0.7 kPa 以下に減圧し、240℃、攪拌回転数 60 rpm で縮合反応を行なうとともに縮合反応で生じた遊離ジオールを反応系外へ留出させて、高融点結晶性ポリエステルを得た。

【0057】

<非結晶性ポリエステル (A) の製造 (ブレンド用)>

60 L の反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸 90 モル、屈曲モノマー成分としてイソフタル酸 5 モル、無水フタル酸 5 モル、2 価の分岐モノマー成分としてネオペンチレングリコール 60 モル、他のジオールとしてエチレングリコール 60 モル、エステル化縮合触媒としてチタンテトラブトキシド (TBB) 0.05 モルを仕込み、200℃で、生成する水及びメタノールを蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行なった。蒸留塔より水及びメタノールが留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。

エステル化反応終了後、60 L の反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖すると共に、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を 0.7 kPa 以下に減圧し、240℃、攪拌回転数 60 rpm で縮合反応を行なうとともに縮合反応で生じた遊離ジオールを反応系外へ留出させて、非結晶性ポリエステル (A) を得た。

【0058】

<非結晶性ポリエステル (B) の製造 (ブレンド用)>

60 Lの反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸90モル、屈曲モノマー成分としてイソフタル酸10モル、2価の分岐モノマー成分としてネオペンチレングリコール60モル、他のジオールとしてエチレングリコール60モル、エステル化縮合触媒としてチタンテトラブトキシド (TBB) 0.05モルを仕込み、200℃で、生成する水及びメタノールを蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行なった。蒸留塔より水及びメタノールが留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。

エステル化反応終了後、60 Lの反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖すると共に、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を0.7 kPa以下に減圧し、240℃、攪拌回転数60 rpmで縮合反応を行なうとともに縮合反応で生じた遊離ジオールを反応系外へ留出させて、非結晶性ポリエステル (B) を得た。

【0059】

<トナー樹脂組成物及びトナーの製造>

得られた高融点結晶性ポリエステル10重量部、非結晶性ポリエステル (A) 80重量部及び非結晶性ポリエステル (B) 20重量部を溶融混練してトナー用樹脂組成物を得た。

得られたトナー用樹脂組成物100重量部に荷電制御剤 (TN-105: 保土谷化学社製) 1重量部、カーミン6Bに属するマゼンダ顔料5重量部及びカルナバワックス1重量部をヘンシェルミキサーで十分に混合した後、130℃で溶融混練し、冷却、粗粉碎した。その後、ジェットミル (ラボジェット: 日本ニューマチック社製) で微粉碎して、平均粒子径約8~12 μm のトナー粉末を得た。更に、このトナー粉末を分級機 (MDS-2: 日本ニューマチック社製) で分級して、平均粒子径約10 μm のトナー微粉末を得た。このトナー微粉末100重量部に、疎水性シリカ (R972: 日本アエロジル社製) 1.0重量部を均一に混合 (外添) してトナーを製造した。

【0060】

(実施例3)

トナー用樹脂組成物の製造において、結晶性ポリエステルの配合量を30重量部

とした以外は、実施例 2 と同様にしてトナー用樹脂組成物及びトナーを得た。

【0061】

(実施例 4)

<結晶性ポリエステル^{の製造}>

60 L の反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸 100 モル、ジオール成分として 1, 4-ブタンジオール 120 モル、エステル化縮合触媒としてチタンテトラブトキシド (TBB) 0.05 モルを仕込み、220℃で、生成する水及びメタノールを蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行なった。蒸留塔より水及びメタノールが留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。

エステル化反応終了後、60 L の反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖すると共に、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を 0.7 kPa 以下に減圧し、240℃、攪拌回転数 60 rpm で縮合反応を行なうとともに縮合反応で生じた遊離ジオールを反応系外へ留出させて、高融点結晶性ポリエステルを得た。

【0062】

<非結晶性ポリエステル (A) の製造 (ブレンド用) >

60 L の反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸 90 モル、屈曲モノマー成分としてイソフタル酸 5 モル、無水フタル酸 5 モル、2 価の分岐モノマー成分としてネオペンチルグリコール 60 モル、他のジオールとしてエチレングリコール 60 モル、多官能モノマーとしてペンタエリスリトール 1 モル、エステル化縮合触媒としてチタンテトラブトキシド (TBB) 0.05 モルを仕込み、200℃で、生成する水及びメタノールを蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行なった。蒸留塔より水及びメタノールが留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。

エステル化反応終了後、60 L の反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖すると共に、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を 0.7 kPa 以下に減圧し、240℃、攪拌回転数 60 rpm で縮合反応を行なうとともに縮合反応で生じた遊離

ジオールを反応系外へ留出させて、非結晶性ポリエステル (A) を得た。

【0063】

＜非結晶性ポリエステル (B) の製造 (ブレンド用)＞

60 L の反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸 90 モル、屈曲モノマー成分としてイソフタル酸 10 モル、無水フタル酸 5 モル、2 価の分岐モノマー成分としてネオペンチルグリコール 60 モル、他のジオールとしてエチレングリコール 60 モル、エステル化縮合触媒としてチタンテトラブトキシド (TBB) 0.05 モルを仕込み、200℃で、生成する水及びメタノールを蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行なった。蒸留塔より水及びメタノールが留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。

エステル化反応終了後、60 L の反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖すると共に、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を 0.7 kPa 以下に減圧し、240℃、攪拌回転数 60 rpm で縮合反応を行なうとともに縮合反応で生じた遊離ジオールを反応系外へ留出させて、非結晶性ポリエステル (B) を得た。

【0064】

＜トナー用樹脂組成物及びトナーの製造＞

得られた結晶性ポリエステル 30 重量部、非結晶性ポリエステル (A) 70 重量部、非結晶性ポリエステル (B) 30 重量部を熔融混練してトナー用樹脂組成物を得た。

得られたトナー用樹脂組成物 100 重量部に荷電制御剤 (TN-105: 保土谷化学社製) 1 重量部、カーミン 6B に属するマゼンダ顔料 5 重量部及びカルナバワックス 1 重量部をヘンシェルミキサーで十分に混合した後、130℃で熔融混練し、冷却、粗粉碎した。その後、ジェットミル (ラボジェット: 日本ニューマチック社製) で微粉碎して、平均粒子径約 8~12 μm のトナー粉末を得た。更に、このトナー粉末を分級機 (MDS-2: 日本ニューマチック社製) で分級して、平均粒子径約 10 μm のトナー微粉末を得た。このトナー微粉末 100 重量部に、疎水性シリカ (R972: 日本アエロジル社製) 1.0 重量部を均一に混合 (外添) してトナーを製造した。

【0065】

(実施例5)

非結晶性ポリエステル (A) の製造において、多官能モノマーとしてペンタエリスリトール 1 モルの代りにトリメリット酸無水物 2.5 モルを用いたこと以外は実施例 4 と同様にして、トナー用樹脂組成物及びトナーを製造した。

【0066】

(実施例6)

<ポリアミド (ポリアミドエステル共重合体) の製造>

60 L の反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸 95 モル、屈曲モノマー成分としてイソフタル酸 5 モル、2 価の分岐モノマー成分としてネオペンチレングリコール 70 モル、他のジオールとしてエチレングリコール 50 モル、6-ナイロン (T-850: 東洋紡社製) を生成ポリエステルアミドの 15 重量%に相当する理論量、エステル化縮合触媒としてチタンテトラブトキシド (TBB) 0.05 モルを仕込み、200℃で、生成する水及びメタノールを蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行なった。蒸留塔より水及びメタノールが留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。

エステル化反応終了後、60 L の反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖すると共に、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を 0.7 kPa 以下に減圧し、240℃、攪拌回転数 60 rpm で縮合反応を行なうとともに縮合反応で生じた遊離ジオールを反応系外へ留出させて、ポリアミドエステル共重合体を得た。

【0067】

<ポリブチレンテレフタレート (PBT) の製造>

60 L の反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸 100 モル、ジオール成分として 1,4-ブタンジオール 120 モル、エステル化縮合触媒としてチタンテトラブトキシド (TBB) 0.05 モルを仕込み、200℃で、生成する水及びメタノールを蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行なった。蒸留塔より水及びメタノールが留出しなくなった時点でエス

テル化反応を終了した。

エステル化反応終了後、60 Lの反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖すると共に、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を0.7 kPa以下に減圧し、240℃、攪拌回転数60 rpmで縮合反応を行なうとともに縮合反応で生じた遊離ジオールを反応系外へ留出させて、ポリブチレンテレフタレートを得た。

【0068】

<非結晶性ポリエステルの製造>

60 Lの反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸90モル、屈曲モノマー成分としてイソフタル酸5モル、無水フタル酸5モル、2価の分岐モノマー成分としてネオペンチレングリコール60モル、他のジオールとしてエチレングリコール60モル、エステル化縮合触媒としてチタンテトラブトキシド(TBB)0.05モルを仕込み、200℃で、生成する水及びメタノールを蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行なった。蒸留塔より水及びメタノールが留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。

エステル化反応終了後、60 Lの反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖すると共に、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を0.7 kPa以下に減圧し、240℃、攪拌回転数60 rpmで縮合反応を行なうとともに縮合反応で生じた遊離ジオールを反応系外へ留出させて、非結晶性ポリエステルを得た。

【0069】

<トナー樹脂組成物及びトナーの製造>

得られたポリアミドエステル共重合体15重量部、ポリブチレンテレフタレート3重量部、非結晶性ポリエステル85重量部を熔融混練してトナー用樹脂組成物を得た。

得られたトナー用樹脂組成物100重量部に荷電制御剤(TN-105：保土谷化学社製)1重量部、カーミン6Bに属するマゼンダ顔料5重量部及びカルナバワックス1重量部をヘンシェルミキサーで十分に混合した後、130℃で熔融混練し、冷却、粗粉碎した。その後、ジェットミル(ラボジェット：日本ニューマチック社製)で微粉碎して、平均粒子径約8～12 μmのトナー粉末を得た。更

に、このトナー粉末を分級機（MDS-2：日本ニューマチック社製）で分級して、平均粒子径約 $10\mu\text{m}$ のトナー微粉末を得た。このトナー微粉末 100 重量部に、疎水性シリカ（R972：日本アエロジル社製）1.0 重量部を均一に混合（外添）してトナーを製造した。

【0070】

（実施例 7、8）

トナー用樹脂組成物の製造において、表 2 に示した組成に変更したこと以外は、実施例 6 と同様にしてトナー用樹脂組成物及びトナーを製造した。

【0071】

（比較例 1）

60 L の反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸 9.9 モル、トリメリット酸 1 モル、ジオール成分としてビスフェノール A プロピレンオキシド付加物 10.5 モル、エステル化縮合触媒としてジブチル錫オキシド 0.05 モルを仕込み、200℃で、生成する水及びメタノールを蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行なった。蒸留塔より水及びメタノールが留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。

エステル化反応終了後、60 L の反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖すると共に、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を 0.7 kPa 以下に減圧し、240℃、攪拌回転数 60 rpm で縮合反応を行なうとともに縮合反応で生じた遊離ジオールを反応系外へ留出させて、非結晶性ポリエステルを得た。

得られた非結晶性ポリエステルのみをトナー用樹脂として用いた以外は実施例 1 と同様にしてトナーを製造した。

【0072】

（比較例 2）

非結晶性ポリエステル（A）の製造において、エチレングリコールの配合量を 30 モルに、ペンタエリスリトールの配合量を 30 モルにしたこと以外は実施例 4 と同様にして、トナー用樹脂組成物及びトナーを製造した。

【0073】

(比較例 3)

60 L の反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸 99 モル、トリメリット酸 1 モル、ジオール成分としてビスフェノール A プロピレンオキシド付加物 105 モル、エステル化縮合触媒としてジブチル錫オキシド 0.05 モルを仕込み、200℃で、生成する水及びメタノールを蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行なった。蒸留塔より水及びメタノールが留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。

エステル化反応終了後、60 L の反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖すると共に、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を 0.7 kPa 以下に減圧し、240℃、攪拌回転数 60 rpm で縮合反応を行なうとともに縮合反応で生じた遊離ジオールを反応系外へ留出させて、非結晶性ポリエステルを得た。

得られた非結晶性ポリエステルをトナー用樹脂組成物として用いたこと以外は実施例 6 と同様にしてトナーを製造した。

【0074】

(評価)

各実施例及び比較例で作製したトナーについて、以下の方法により評価を行った。結果は表 1～3 に示した。

【0075】

[分子量及び分子量分布]

(1) 結晶性ポリエステル

GPC 測定装置として、日本ミリポアリミテッド社製の HTR-C を用い、カラムには昭和電工社製の HFIP-806M (2 本) を直列につないで使用し、重量平均分子量を測定した。測定条件は、温度は 40℃、試料は 0.1 重量% ヒドロキシフルオロイソプロパノール (HFIP) 溶液 (0.45 μm のフィルターを通過したもの)、注入量は 100 μL、キャリア溶媒としては 1 L 当たり TFA を 0.68 g 含む HFIP を用いた。校正試料として標準ポリスチレンを用いた。

(2) 非結晶性ポリエステル及びポリエステルブロック共重合体

GPC測定装置として、日本ミリポアリミテッド社製のHTR-Cを用い、カラムには昭和電工社製のKF-800P（1本）、KF-806M（2本）、KF-802.5（1本）を直列につないで使用し、重量平均分子量を測定した。測定条件は、温度は40℃、試料は0.2重量% THF溶液（0.45 μ mのフィルターを通過したもの）、注入量は100 μ L キャリア溶媒はTHF、校正試料として標準ポリスチレンを用いた。

（3）トナー用樹脂組成物及びトナー

GPC測定装置として、日本ミリポアリミテッド社製のHTR-Cを用い、カラムには昭和電工社製のKF-800P（1本）、KF-806M（2本）、KF-802.5（1本）を直列につないで使用し、分子量及び分子量分布を測定した。測定条件は、温度は40℃、試料は0.2重量% THF溶液（0.45 μ mのフィルターを通過したもの）、注入量は100 μ L キャリア溶媒はTHF、校正試料として標準ポリスチレンを用いた。

【0076】

〔ガラス転移温度（T_g）〕

示差走査熱量計としてセイコー電子工業社製のDSC-6200Rを用いて、昇温速度10℃/分で、JIS K 7121に準拠して測定し、該規格（9.3「ガラス転移温度の求め方」）に記載されている中間ガラス転移温度を求めた。

【0077】

〔結晶融点（T_m）〕

示差走査熱量計としてセイコー電子工業社製のDSC-6200Rを用いて、昇温速度10℃/分で試料の10mgを加熱し、JIS K 7121に準拠して測定し、該規格（9.1「融解温度の求め方」）に記載されている融解ピーク値を求め、これを結晶融点T_mとした。

【0078】

〔色調〕

各実施例及び比較例で得られたトナー用樹脂の色を目視にて観察した。

【0079】

〔ブロッキング〕

得られたトナー 10 g を 100 mL サンプル瓶に取り、50℃の恒温槽中に8時間放置した後、パウダーテスター（ホソカワミクロン社製）を用いて250 μ m のフィルターでふるいにかけフィルター上に凝集物が残存するかを観察し、凝集物がある場合には、トナー重量に対する凝集物の重量（重量%）を求めた。

【0080】

[フィルミング評価]

1万枚印刷を行い、定着ローラにトナーが付着していないかを目視で観察し、トナーの付着が見られないものをフィルミングなしと評価した。

【0081】

[グロス評価]

グロスメータ（光沢度計、スガ試験機社製、UGV-50）を用い、本発明のトナー用樹脂を用いて調製した黒色トナーで黒く塗りつぶされた試験紙をグロスメータに取りつけ反射角が75度となるよう光路を設定し光沢度を測定した。

【0082】

[高温オフセット温度及び低温オフセット温度]

各実施例及び比較例で得たトナー6.5重量部を平均粒子径50～80 μ m の鉄粉キャリア93.5重量部と混合して現像剤を作製した。電子写真複写機としてコニカ社製のUBIX4160AFを熱定着ローラの設定温度が最大250℃まで変えられるように改造したものを用了。

熱定着ローラの設定温度を段階的に変化させて、各設定温度の熱定着ローラによって未定着トナー像を転写紙に定着させた複写物を得た。

得られた複写物の余白部分や定着画像がトナーにより汚されているか否かを観察し、汚れが生じない温度領域を非オフセット温度領域とした。また、非オフセット温度領域の最大値を高温オフセット温度とし、最小値を低温オフセット温度とした。

【0083】

[トナーの最低定着温度]

電子写真複写機の熱定着ローラの設定温度を段階的に変えて複写を行ない、余白部分や定着画像にかぶりが発生することなく余白部分や定着画像がトナーにより

汚されておらず、得られた複写物の定着画像をタイプライター用砂消しゴムで擦ったとき、定着画像の濃度の低下が 1 0 % 未満である場合を定着良好と判定し、その時の最低温度を求めた。

なお、画像の濃度はマクベス光度計を用いて測定した。

【 0 0 8 4 】

【表 1】

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
ポリマー	結晶性	原料モノマー			
		テレフタル酸(mol)	95	100	100
		イソフタル酸(mol)	5	-	-
		無水フタル酸(mol)	-	-	-
		ネオヘンチルグリコール(mol)	70	-	-
		エチレングリコール(mol)	50	-	-
		1,4-ブタンジオール(mol)	-	120	120
		6-ナイロン (結晶性ポリマー中重量%)	60	-	-
	評価	融点(°C)	187	227	227
		重量平均分子量	180000	20000	20000
ポリエステル(A)	非結晶性	原料モノマー			
		テレフタル酸(mol)	90	90	90
		イソフタル酸(mol)	5	5	5
		無水フタル酸(mol)	5	5	5
		ネオヘンチルグリコール(mol)	60	60	60
		エチレングリコール(mol)	60	60	60
		ビスフェノールAの プロピレンオキシド付加物(mol)	-	-	-
		トリメリット酸(mol)	-	-	-
	評価	ガラス転移温度(°C)	60	56.5	56.5
		重量平均分子量	15000	11000	11000
ポリエステル(B)	非結晶性	原料モノマー			
		テレフタル酸(mol)	-	90	90
		イソフタル酸(mol)	-	10	10
		無水フタル酸(mol)	-	-	-
		ネオヘンチルグリコール(mol)	-	60	60
		エチレングリコール(mol)	-	60	60
		ビスフェノールAの プロピレンオキシド付加物(mol)	-	-	-
		トリメリット酸(mol)	-	-	-
	評価	ガラス転移温度(°C)	-	67	67
		重量平均分子量	-	120000	120000
トナー用 樹脂配合 (重量部)	結晶性ポリエステル		-	10	30
	ポリエステルブロック共重合体		10	-	-
	非結晶性ポリエステル(A)		90	80	70
	非結晶性ポリエステル(B)		-	20	30
ワックス 配合量 (重量部)		カルナバワックス(融点82°C)	1	1	1
トナー 評価	樹脂の色調		無色半透明	無色透明	無色透明
	ブロッキング(重量%)		0.5	1.0	0.5
	フィルミング評価		なし	なし	なし
	グロス評価		29	32	37
	高温オフセット温度(°C)		190	220	240
	低温オフセット温度(°C)		115	110	115
	最低定着温度(°C)		120	115	120

【0085】

【表 2】

		実施例4	実施例5	比較例2
結晶性ポリマー	原料モノマー	テレフタル酸(mol)	100	100
		イソフタル酸(mol)	-	-
		無水フタル酸(mol)	-	-
		ネオヘンチルグリコール(mol)	-	-
		エチレングリコール(mol)	-	-
		1,4-ブタンジオール(mol)	120	120
	評価	融点(°C)	227	227
		重量平均分子量	20000	20000
ポリエステル(A)	原料モノマー	テレフタル酸(mol)	90	90
		イソフタル酸(mol)	5	5
		無水フタル酸(mol)	5	5
		ネオヘンチルグリコール(mol)	60	60
		エチレングリコール(mol)	60	30
		ペンタエリスリトール(mol)	1.0	30
		トリメリット酸(mol)	-	-
		ガラス転移温度(°C)	57	57
	評価	重量平均分子量	9000	9500
ポリエステル(B)	原料モノマー	テレフタル酸(mol)	90	90
		イソフタル酸(mol)	10	10
		無水フタル酸(mol)	-	-
		ネオヘンチルグリコール(mol)	60	60
		エチレングリコール(mol)	60	60
		ペンタエリスリトール(mol)	-	-
		トリメリット酸(mol)	-	-
		ガラス転移温度(°C)	67	67
	評価	重量平均分子量	120000	120000
トナー用樹脂配合(重量部)	結晶性ポリエステル		30	30
	非結晶性ポリエステルA		70	70
	非結晶性ポリエステルB		30	30
ワックス配合量(重量部)	カルナバワックス(融点82°C)		1	1
トナー評価	樹脂の色調		無色透明	無色透明
	ブロッキング(重量%)		0.5	0.5
	フィルミング評価		なし	なし
	グロス評価		39	38
	高温オフセット温度(°C)		240	240
	低温オフセット温度(°C)		120	120
	最低定着温度(°C)		115	115

【0086】

【表 3】

		実施例6	実施例7	実施例8	比較例3	
結晶性ポリマー（A）	ポリマー種類		ポリアミドエステル ブロック共重合体	ポリアミドエステル ブロック共重合体	ポリアミドエステル ブロック共重合体	—
	原料モノマー	テレフタル酸(mol)	95	90	95	—
		イソフタル酸(mol)	5	5	—	—
		無水フタル酸(mol)	—	5	5	—
		ネオヘンチルグリコール(mol)	70	50	60	—
		エチレングリコール(mol)	50	70	40	—
		1,4-ブタンジオール(mol)	—	—	20	—
		66-ナイロン (結晶性ポリマー中重量%)	—	30	60	—
	6-ナイロン (結晶性ポリマー中重量%)	15	—	—	—	
	評価	融点(℃)	181	242	251	—
重量平均分子量		110000	150000	30000	—	
ポリマー（B） 結晶性	ポリマー種類		PBT	PBT	PBT	—
	原料モノマー	テレフタル酸(mol)	100	100	100	—
		1,4-ブタンジオール(mol)	120	120	120	—
	評価	融点(℃)	228	231	231	—
		重量平均分子量	60000	180000	240000	—
ポリ非結晶性 エステル	原料モノマー	テレフタル酸(mol)	90	90	90	99
		イソフタル酸(mol)	5	5	5	—
		無水フタル酸(mol)	5	5	5	—
		ネオヘンチルグリコール(mol)	60	60	60	—
		エチレングリコール(mol)	60	60	60	—
		プロピレノキサイト付加物(mol)	—	—	—	105
		ペンタエリスリール	—	0.5	—	—
		トリメリット酸(mol)	—	—	—	1
	評価	ガラス転移温度(℃)	60	57	56.5	58
		重量平均分子量	15000	11000	11000	250000
トナー用 樹脂配合 (重量部)	結晶性ポリエステル		3	3	15	—
	ポリアミドエステルブロック共重合体		15	20	5	—
	非結晶性ポリエステル		85	80	80	100
ワックス 配合量 (重量部)	カルナバワックス(融点82℃)		1	1	1	—
トナー 評価	樹脂の色調		無色半透明	無色透明	無色透明	淡黄色半透明
	ブロッキング(重量%)		0.5	0.5	1.0	9
	フィルミング評価		なし	なし	なし	極少
	グロス評価		41	38	33	1
	高温オフセット温度(℃)		220	250	240	160
	低温オフセット温度(℃)		115	110	115	130
	最低定着温度(℃)		120	115	120	135

【0087】

【発明の効果】

本発明によれば、低温定着性、耐高温オフセット性及び耐ブロッキング性に優れ、良好な発色を行うことができるトナー用樹脂組成物及びトナーを提供できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 乾式現像方式により静電荷像を現像する方式を用いる電子写真装置等におけるトナーに好適に用いることができ、低温定着性、耐高温オフセット性及び耐ブロッキング性に優れ、しかも、良好な発色を行うことができるトナーが得られるトナー用樹脂組成物及びそれを用いてなるトナーを提供する。

【解決手段】 融点が180～280℃の結晶性ポリマーとガラス転移点温度が50～80℃である非結晶性ポリエステルとを含有するトナー用樹脂組成物。

【選択図】 なし

特願 2002-332727

出願人履歴情報

識別番号

[000002174]

1. 変更年月日

1990年 8月29日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

氏 名

積水化学工業株式会社